

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日:

2004年6月3日(03.06.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/046032 A1

(51) 国际分类号⁷: C01B 31/06

(21) 国际申请号: PCT/CN2002/000811

(22) 国际申请日: 2002年11月15日(15.11.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学技术大学(UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈乾旺(CHEN, Qianwang) [CN/CN]; 钱逸泰(QIAN, Yital) [CN/CN]; 姜正松(LOU, Zhengsong) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司(CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座15层, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIAMOND, GRAPHITE OR MIXTURE OF DIAMOND AND GRAPHITE

(54) 发明名称: 一种制备金刚石、石墨或其混合物的方法



(57) Abstract: This invention provides a process for producing diamond, graphite, or a mixture of diamond and graphite by reducing CO or CO₂, which comprises a step of contacting a reactive metal capable of reducing a carbon source to elementary carbon with CO and/or CO₂ as the carbon source and/or the source thereof under the reduction conditions sufficient to reduce the carbon source to elementary carbon. The thus obtained raw diamond or a mixture of diamond with graphite is subject to strong heat treatment with perchloric acid to produce pure diamond granules. This process has relatively low reaction temperature and pressure. The apparatus therefor is simple and easy to operate. The diamond obtained has good crystallizability and free of impurities, with the particle size up to hundreds of micrometer. In addition, this invention makes use of the industrial byproducts, CO and CO₂, which not only changes wastes into valuables and thus is low in cost, but also improves the environment and thus exhibits good social and economical benefits.

[见续页]

WO 2004/046032 A1

BEST AVAILABLE COPY



(57) 摘要

本发明提供了一种还原 CO 或 CO₂ 制备金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物的方法，该方法包括使能够将碳源还原成碳单质的活泼金属在足以将碳源还原成碳单质的还原条件下与作为碳源的 CO 和/或 CO₂ 和/或其来源接触发生还原反应的步骤。所得的粗金刚石、或金刚石和石墨的混合物用高氯酸强热处理后，可得到纯的金刚石颗粒。本方法反应温度和压力较低，设备简单，易操作，所得金刚石结晶性好，不含杂质，颗粒尺寸可达几百微米。此外，本发明利用工业副产品 CO 或 CO₂，不仅变废为宝，成本低，且能改善环境，具有良好的社会效益和经济效益。

一种制备金刚石、石墨或其混合物的方法

技术领域

本发明涉及用活泼金属还原作为碳源的 CO 或 CO₂ 制备金刚石、石墨或金刚石和石
5 墨混合物的技术。

背景技术

金刚石熔点高，压缩系数小，具有高对称性和高折射率等优点。在工业生产和科学研究中有着广泛的应用。由于金刚石的特殊性能和用途，人们很早就尝试以人工合成来补充天然储量的不足。但在解决转变条件、相应设备以及有效催化剂的探索等一系列问题上，花费了大量的时间，经历了漫长的过程。1954 年，英国刊物《自然》
10 (Nature) 第 176 卷 51 页报道了以 FeS 作熔剂，在严格控制高温、高压条件下，使石墨第一次转化成人造金刚石。从此以后，人造金刚石的研制和生产蓬勃发展，成为当今的一个新工业。现有制备金刚石的传统方法是利用石墨作原料，熔融金属 (Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Ti, Al 等) 作催化剂和熔剂，用微小金刚石作晶种，在 5-100kbar
15 和 1200-2400K 高温下合成金刚石。这种方法条件苛刻，工业成本很高。

中国专利 97119450.5 以及美国《科学》杂志 (Science) 1998 年第 281 卷 246 页公开了以 CCl₄ 作碳源，用 Na 为还原剂和溶剂，用 Ni-Co 金属作催化剂，在 700℃ 合成金刚石，但粒子尺寸不超过 0.2 微米，且有爆炸的危险，所以这种方法目前还不
20 适合于工业化大量制备金刚石。

另一方面，CO₂ 在地球上的储量极其丰富，它是许多工业生产作为废气排放的副产品，CO₂ 排入空气后，会引起“温室效应”，导致全球气候变暖，使世界各国投入大量人力物力进行治理。CO₂ 无毒且价格便宜，利用 CO₂ 作为主原料合成无机和有机产物是化学家追求的目标。但至今未见能大量利用 CO₂ 为原料的较好的工业化处理方法。
25

技术内容

本发明的目的是提供一种利用 CO₂ 或能分解释放 CO₂ 的化合物为碳源或者以 CO 或 CO 源为碳源，以活泼金属为还原剂，制备金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物的方法。

30 为了实现上述目的，本发明的发明人进行了大量深入细致的研究，结果发现，将

CO₂ 或 CO₂ 源、CO 或 CO 源作为碳源在适当的反应条件下与能够将其还原成碳单质的活泼金属反应可以制得金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物。

由此, 本发明提供一种制备金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物的方法, 该方法包括使能够将碳源还原成碳单质的活泼金属在足以将碳源还原成碳单质的还原条件下与作为碳源的 CO 和/或 CO 源和/或 CO₂ 和/或 CO₂ 源接触进行还原反应的步骤。其中的碳源优选 CO₂ 和/或 CO₂ 源。

根据一种优选方案, 本发明制备方法以 CO₂ 为碳源被活泼金属还原制备金刚石, 故凡是能分解释放 CO₂ 的化合物和 CO₂ 本身都可以作为制备金刚石的碳源, 如干冰、草酸盐、碳酸盐或其混合物。

适用于本发明的活泼金属可以是任何能够将 CO 或 CO₂ 还原成碳单质的金属, 优选标准电极电势在-2.2V 以下的金属, 包括但不限于金属 Na 或 Li、K、Rb、Cs 或 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或多种的混合物。尽管不愿受任何理论的束缚, 但是据信, 在非质子溶剂中 CO₂ /CO₂⁻ 的标准电极电势为-2.2V, CO₂⁻ 是一个活泼的单电子自由基, 容易和 CO₂ 反应, 形成碳-碳连接, 故凡是标准电极电势在-2.2V 以下的金属, 如 Na 的标准电极电势是-2.7V、K 的标准电极电势是-2.931V、Li 的标准电极电势是-3.04V、Mg 的标准电极电势是-2.37V, 都可以用来还原 CO₂ 制备金刚石或金刚石和石墨的混合物。

适用于本发明还原反应的温度优选为至少 300℃ 的温度, 优选 300~2000℃ 温度。具体采用多少温度取决于所选择的压力条件以及采用的活泼金属。当以金属 Na 或 Li、K、Rb、Cs 为还原金属时, 反应温度优选至少为 300℃, 更优选为 300~2000℃; 当以 Mg、Ca、Sr、Ba 为还原金属时, 反应温度优选为至少 650℃, 更优选为 650~2000℃。

适用于本发明还原反应的压力优选为至少 0.2kbar, 优选 0.2~5.0kbar 压力。具体采用多少压力取决于希望得到什么样的碳单质产品以及所选择的温度。特别是, 合成金刚石时, 为了得到高纯度的金刚石, 优选采用较高的压力, 更优选在整个反应过程中保持较高的压力。

在较高的压力下, 获得的产物是密度高的金刚石; 如果反应是在不能自动维持较高压力的反应釜中进行的, 则随着反应的进行, 体系的压力降低, 这时生成的产物主要是密度较低的石墨, 最终产物是石墨和金刚石的混合物。在较高的温度、压力下, 该反应的过程是:

$$3\text{CO}_2 + 4\text{M} = \text{C} \text{ (金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物)} + 2\text{M}_2\text{CO}_3 \text{ (M= Li 或$$

Na、K、Rb、Cs)

$3\text{CO}_2 + 2\text{N} = \text{C}$ (金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物) + 2NCO_3 (N= Mg 或 Ca、Sr、Ba)

5 金刚石的熱力学性质决定金刚石的生成需要一定的压力，压力越高越有利于金刚石的生成，在本发明方法中，可通过控制加入干冰、草酸盐、碳酸盐或 CO_2 气体的量来调节反应体系的压力；实验证明，温度低于 300°C ，压力低于 0.2kbar 时，没有金刚石生成；考虑到目前普通反应釜的承受能力，反应体系的温度在 $300\sim 2000^\circ\text{C}$ ，压力在 0.2~5.0kbar 为宜。

10 本发明的还原反应优选在超临界条件下进行。因为，据信，当 CO_2 被加热超过其临界点(例如， 31.5°C ，73 kbar)时，其气相和液相融入成单一超临界相，具有高的混合速率和相对较弱的分子间缔合力，导致超临界 CO_2 具有高的反应活性。超临界 CO_2 许多物理化学性质介于气体和液体之间，并具有两者的优点，如具有与液体相近的溶解能力和传热系数，具有与气体相近的黏度系数和扩散系数等。在本发明较优选的方案中，通过调节温度和压力，使反应体系中的 CO_2 处于超临界状态。

15 根据本发明的方法，还原反应时间取决于所采用的温度、压力、还原金属的还原能力等，优选为 10~48 小时。

反应完成后，冷却到室温，压力降至常压，即可将获得的金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物取出。

20 若在上述反应体系中加入金刚石微粒，比如 $300\mu\text{m}$ 大小的金刚石微粒，作为晶种，可获得尺寸最高可达 $6000\mu\text{m}$ 的金刚石颗粒。为降低成本和方便起见，优选以前次反应产物为晶种。

如果需要得到纯的金刚石，通过本发明方法得到的金刚石或金刚石或石墨的混合物可以采取任何常规的方法提纯。例如，可以通过高氯酸强热处理得到纯的金刚石颗粒。或者，用例如 0.5% 的阿拉伯树胶水溶液沉降分离来得到纯的金刚石颗粒。

25 如果仅仅需要制备石墨，反应也可仅在低于 0.2kbar 的压力下进行。

本发明利用工业副产品 CO_2 或 CO 或能分解释放 CO 或 CO_2 的化合物作为主要原料，反应的溫度低，碳源有良好的分散性和流动性，故制备的金刚石结晶性好，不含有杂质，而且颗粒尺寸可达几百微米。若在上述反应体系中加入金刚石微粒，比如 $300\mu\text{m}$ 大小的金刚石微粒，作为晶种，可获得尺寸可达 $3000\mu\text{m}$ ，甚至高达 $6000\mu\text{m}$ 的金刚石颗粒。

30 μm 的金刚石颗粒。

特别是, 如果采用 CO_2 作为碳源, 还具有如下优点: CO_2 是许多工业生产的废气, 排入空气后, 会引起“温室效应”, 导致全球气候变暖, 使世界各国投入大量人力物力来进行治理。本发明以 CO_2 为原料合成金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物, 不仅变废为宝, 成本低, 且能改善环境, 具有良好的社会效益和经济效益。也可以利用
5 本发明将 CO_2 还原成石墨, 石墨也是一种重要的工业原料。采用 CO_2 作反应物时, 具有没有毒性、可燃性, 操作安全的优点; 且 CO_2 很容易和反应物分离, 通过降低压力, CO_2 转变成气体排放后, 可很方便地直接得到产物。

本方法比传统的金刚石制备方法温度和压力都低, 设备简单, 成本低, 易操作。与用 CCl_4 还原制备金刚石的方法相比, 本方法操作比较安全, 且制备的金刚石颗粒的
10 尺寸大, 具有实际工业生产价值和广阔的市场前景。

附图简述

图 1 是实施例 1 所得样品的 X-射线衍射图。

图 2 是实施例 1 所得样品的拉曼光谱图。

15 图 3a、3b 是实施例 1 所得金刚石样品的扫描电镜图, 其中图 3b 是图 3a 中方框选定部分的放大图。

具体实施方式

实施例 1:

20 置 2.0g 化学试剂纯的金属 Na 和 8.0g 自制的干冰于容积为 12 毫升高压釜中, 加热到 440°C , 高压釜内的压力为 500~1000kbar, 维持 16 个小时后, 冷却到室温, 压力降至常压, 经盐酸处理和水洗后, 得到 0.20g 黑色粉末。

所得的样品用 X-射线衍射分析, 衍射图 (图 1) 中出现了立方相金刚石的三个特征衍射峰 (见 JCPDS 卡片, 6-675 号), 在 26.2° 处有一较宽的石墨特征衍射峰。

25 用拉曼光谱分析, 在 1332cm^{-1} 附近出现金刚石特征峰 (图 2, 1332cm^{-1} 为金刚石的特征峰, 参见 Nature Vol. 402, P.164, 1999.), 其半高宽为 4.7cm^{-1} , 接近于天然金刚石的半高宽 (2.5cm^{-1}), 表明所合成的金刚石结晶性好; 在 1363cm^{-1} 和 1591cm^{-1} 位置出现石墨的特征峰, 表明产物为金刚石和石墨的混合物。

所得的混合粉体用高氯酸在 160°C 强热处理后, 得到 0.018g 纯的金刚石颗粒。
30 扫描电镜分析可见金刚石的平均粒径约为 $100\mu\text{m}$ (图 3)。

将本实施例中的金属 Na 改用 Li、K、Rb、Cs 为还原金属，同样可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 2:

置 2.5g 化学试剂纯的 K 于高压釜中，加热到 470℃后，加压通入 CO₂ 气体，压力
5 至 400~1500kbar，维持 12 个小时后，冷却到室温，压力降至常压，经盐酸处理和水洗后，得到 0.22g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用 0.5%的阿拉伯树胶水溶液沉降分离后，得到 0.02g 纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 120 μm，最大粒径可达 300 μm。

10 将本实施例中的金属 K 改用 Li、Na、Rb、Cs 为还原金属，也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 3:

置 2.2g 化学试剂纯的 K 和 6.0gMgCO₃于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 500℃，压力为 800~2000kbar，维持 18 个小时后，冷却到室温，压力降至常压，得到 0.08g
15 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

产物用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，平均粒径约为 260 μm。

将本实施例中的金属 K 改用 Li、Na、Rb、Cs 为还原金属，也可获得金刚石和石墨的混合物。

20 将本实施例中的 MgCO₃改用 Ag₂CO₃、CaCO₃、CdCO₃、CoCO₃、CuCO₃、FeCO₃、BaCO₃、MnCO₃、NiCO₃、PbCO₃、SrCO₃、ZnCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃，温度分别为 470℃、950℃、500℃、450℃、480℃、520℃、1000℃、460℃、550℃、540℃、900℃、440℃、1500℃、1400℃、750℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 4:

25 置 2.2g 化学试剂纯的 Li 和 14.0gNiC₂O₄于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 560℃，气体的压力为 500~1000kbar，维持 12 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.28g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸在 160℃强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒
30 径约为 100 μm。

将本实施例中的金属 Li 改用 Na、K、Rb、Cs 为还原金属，也可获得金刚石和石墨的混合物。

将本实施例中的 NiC_2O_4 改用 CaC_2O_4 、 CdC_2O_4 、 CoC_2O_4 、 CuC_2O_4 、 CrC_2O_4 、 FeC_2O_4 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 MnC_2O_4 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 MgC_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 PbC_2O_4 、 SrC_2O_4 、 ZnC_2O_4 、
5 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 5:

置 2.5g 化学试剂纯的 Mg 于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 650℃后，加压通入 CO_2 气体，压力至 500~1500kbar，维持 12 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.23g 黑色粉末。

10 采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 60 μm 。

将本实施例中的 Mg 改用 Ca、Sr、Ba 为还原金属，温度分别为 850℃、800℃、750℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

15 实施例 6:

置 2.5g 化学试剂纯的金属 Ca 和 8.0g 自制的干冰于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 850℃，气体的压力为 500~1000kbar，维持 16 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.20g 的黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

20 用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 130 μm 。

将本实施例中的 Mg 改用 Ca、Sr、Ba 为还原金属，温度分别为 850℃、800℃、750℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 7:

25 置 2.0g 化学试剂纯的金属 Mg 和 14.0g CoC_2O_4 于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 650℃，气体的压力为 500~1000kbar，维持 16 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.20g 的黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

30 用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 50 μm 。

将本实施例中的 Mg 改用 Ca、Sr、Ba 为还原金属，温度分别为 850℃、750℃、800℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

将本实施例中的 CoC_2O_4 改用 CaC_2O_4 、 CdC_2O_4 、 NiC_2O_4 、 CuC_2O_4 、 CrC_2O_4 、 FeC_2O_4 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 MnC_2O_4 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 MgC_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 PbC_2O_4 、 SrC_2O_4 、 ZnC_2O_4 ，
5 也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 8:

置 3.5g 化学试剂纯的金属 Sr 和 16.0g FeCO_3 于容积为 12 毫升高压釜中，加热到 800℃，气体的压力为 500~1500kbar，维持 16 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.28g 的黑色粉末。

10 采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 100 μm 。

将本实施例中的 Sr 改用 Ca、Mg、Ba 为还原金属，温度分别为 850℃、650℃、800℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

15 将本实施例中的 FeCO_3 改用 CaCO_3 、 CdCO_3 、 CoCO_3 、 CuCO_3 、 MgCO_3 、 BaCO_3 、 MnCO_3 、 NiCO_3 、 PbCO_3 、 SrCO_3 、 ZnCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 ，温度分别为 950℃、820℃、840℃、880℃、860℃、1000℃、860℃、850℃、840℃、900℃、940℃、1500℃、1400℃、850℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 9:

20 置 2.2g 化学试剂纯的 K 于高压釜中，并加入 300 μm 大小的金刚石晶种，加热到 520℃后，加压通入 CO_2 气体，压力至 500~1500kbar，维持 16 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.24g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

25 用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 430 μm 。

将本实施例中的金属 K 改用 Li、Na、Rb、Cs 为还原金属，也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 10:

30 置 3.2g 化学试剂纯的金属 Cs 和 8.0g 自制的干冰于容积为 12 毫升高压釜中，并加入 300 μm 大小的金刚石晶种，加热到 300℃后，加压通入 CO_2 气体，压力至

200~1500kbar, 维持 16 个小时, 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.12g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后, 扫描电镜分析可见平均粒径约为 300 μm 。

- 5 将本实施例中的金属 Cs 改用 Li、Na、Rb、K 为还原金属, 温度分别为 450°C、520°C、480°C、580°C, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 11:

- 置 2.2g 化学试剂纯的 K 和 6.0gMgCO₃ 于容积为 12 毫升高压釜中, 并加入 300 μm 大小的金刚石晶种, 加热到 500°C, 气体的压力为 800~1000kbar, 维持 18 个小时, 10 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.10g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后, 得到平均粒径约为 270 μm 金刚石颗粒。

将本实施例中的金属 K 改用 Li、Na、Rb、Cs 为还原金属, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

- 15 将本实施例中的 MgCO₃ 改用 CaCO₃、CdCO₃、CoCO₃、CuCO₃、FeCO₃、BaCO₃、MnCO₃、NiCO₃、PbCO₃、SrCO₃、ZnCO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Li₂CO₃, 温度分别为 950°C、500°C、450°C、480°C、520°C、1000°C、460°C、550°C、540°C、900°C、440°C、1500°C、1400°C、750°C, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 12:

- 20 置 2.2g 化学试剂纯的 Na 和 16.0gNiC₂O₄ 于容积为 12 毫升高压釜中, 并加入 300 μm 大小的金刚石晶种, 加热到 480°C, 气体的压力为 500~1000kbar, 维持 18 个小时, 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.26g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

- 25 用高氯酸强热处理后, 扫描电镜分析可见得到平均粒径约为 360 μm 的金刚石颗粒。

将本实施例中的金属 Na 改用 Li、Na、Rb、Cs 为还原金属, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

- 将本实施例中的 NiC₂O₄ 改用 CaC₂O₄、CdC₂O₄、CoC₂O₄、CuC₂O₄、CrC₂O₄、FeC₂O₄、K₂C₂O₄、MnC₂O₄、La₂(C₂O₄)₃、Li₂C₂O₄、MgC₂O₄、Na₂C₂O₄、PbC₂O₄、SrC₂O₄、ZnC₂O₄, 30 也可获得金刚石和石墨的混合物。能分解释放 CO₂ 的草酸盐都可以作为制备金刚石

的碳源。

实施例 13:

置 2.5g 化学试剂纯的 Mg 于高压釜中, 加入实施例 2 中的反应产物为晶种, 加热到 650℃后, 加压通入 CO₂ 气体, 压力至 500~1500kbar, 维持 12 个小时, 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.24g 黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后, 得到纯的金刚石颗粒, 扫描电镜分析可见平均粒径约为 3200 μm。

将本实施例中的 Mg 改用 Ca、Sr、Ba 为还原金属, 温度分别为 860℃、840℃、780℃, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 14:

置 2.0g 化学试剂纯的金属 Sr 和 8.0g 自制的干冰于容积为 12 毫升高压釜中, 并加入 300 μm 大小的金刚石晶种, 加热到 800℃, 气体的压力为 500~1000kbar, 维持 16 个小时, 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.21g 的黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后, 得到纯的金刚石颗粒, 扫描电镜分析可见平均粒径约为 1100 μm。

将本实施例中的 Sr 改用 Ca、Mg、Ba 为还原金属, 温度分别为 880℃、680℃、820℃, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 15:

置 2.0g 化学试剂纯的金属 Mg 和 14.0gFeC₂O₄ 于容积为 12 毫升高压釜中, 并加入 300 μm 大小的金刚石晶种, 加热到 700℃, 气体的压力为 500~1000kbar, 维持 16 个小时, 冷却到室温, 压力降至常压, 经酸处理和水洗后, 得到 0.20g 的黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后, 得到纯的金刚石颗粒, 扫描电镜分析可见平均粒径约为 800 μm。

将本实施例中的 Mg 改用 Ca、Sr、Ba 为还原金属, 温度分别为 860℃、840℃、780℃, 也可获得金刚石和石墨的混合物。

将本实施例中的 FeC₂O₄ 改用 CaC₂O₄、CdC₂O₄、CoC₂O₄、CuC₂O₄、CrC₂O₄、NiC₂O₄、

$K_2C_2O_4$ 、 MnC_2O_4 、 $La_2(C_2O_4)_3$ 、 $Li_2C_2O_4$ 、 MgC_2O_4 、 $Na_2C_2O_4$ 、 PbC_2O_4 、 SrC_2O_4 、 ZnC_2O_4 。也可获得金刚石和石墨的混合物。

实施例 16:

置 2.0g 化学试剂纯的金属 Ca 和 16.0g $FeCO_3$ 于容积为 12 毫升高压釜中，并加入 300 μm 大小的金刚石晶种，加热到 850℃，气体的压力为 500~1000kbar，维持 16 个小时，冷却到室温，压力降至常压，经酸处理和水洗后，得到 0.20g 的黑色粉末。

采用 X-射线衍射和拉曼光谱分析证实产物为金刚石和石墨的混合物。

用高氯酸强热处理后，得到纯的金刚石颗粒，扫描电镜分析可见平均粒径约为 1600 μm 。

10 将本实施例中的 Ca 改用 Mg、Sr、Ba 为还原金属，温度分别为 660℃、880℃、820℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

将本实施例中的 $FeCO_3$ 改用 $CaCO_3$ 、 $CdCO_3$ 、 $CoCO_3$ 、 $CuCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $NiCO_3$ 、 $PbCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $ZnCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 ，温度分别为 950℃、860℃、870℃、880℃、920℃、1000℃、860℃、950℃、850℃、900℃、880℃、15 1500℃、1400℃、850℃，也可获得金刚石和石墨的混合物。

权 利 要 求

- 1、一种制备金刚石、石墨或金刚石和石墨的混合物的方法，该方法包括使能够
将碳源还原成碳单质的活泼金属在足以将碳源还原成碳单质的还原条件下与作为碳源
5 的 CO 和/或 CO₂ 和/或其来源接触发生还原反应的步骤。
- 2、根据权利要求 1 的方法，其中所述的碳源为 CO₂ 或 CO₂ 源或其混合物。
- 3、根据权利要求 2 的方法，其中所述的 CO₂ 包括干冰、所述的 CO₂ 源包括草酸盐、
碳酸盐或其混合物。
- 4、根据权利要求 2 的方法，其中所述的活泼金属为标准电极电势在 -2.2V 以下的
10 金属。
- 5、根据权利要求 4 的方法，其中所述的活泼金属选自金属 Na、Li、K、Rb、Cs、
Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种或多种。
- 6、根据权利要求 5 的方法，其中当所述的活泼金属选自 Na、Li、K、Rb、Cs 中
的至少一种时，还原反应的温度至少为 300℃；当所述的活泼金属选自 Mg、Ca、Sr、
15 Ba 中的至少一种时还原反应的温度至少为 650℃。
- 7、根据权利要求 1 的方法，其中还原反应的压力至少为 0.2 kbar。
- 8、根据权利要求 1 的方法，还包括在反应开始前向反应体系中加入金刚
石微粒作为晶种的步骤。
- 9、根据权利要求 1 的方法，还包括将得到的粗金刚石、或金刚石和
20 石墨的混合物进行提纯以得到纯的金刚石颗粒的步骤。
- 10、根据权利要求 9 的方法，其中所述的提纯通过高氯酸强热处理，或
者用阿拉伯树胶水溶液沉降分离来进行。

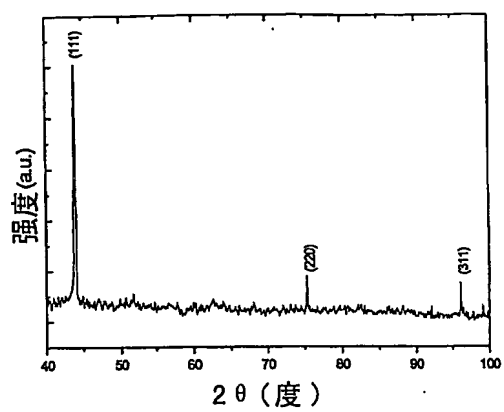


图 1

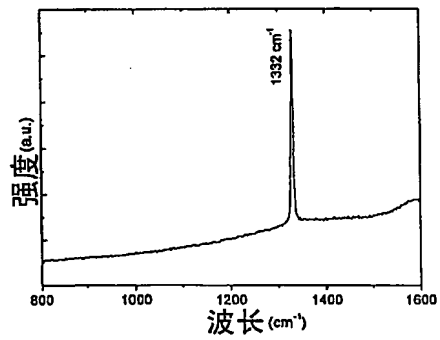


图 2

BEST AVAILABLE COPY

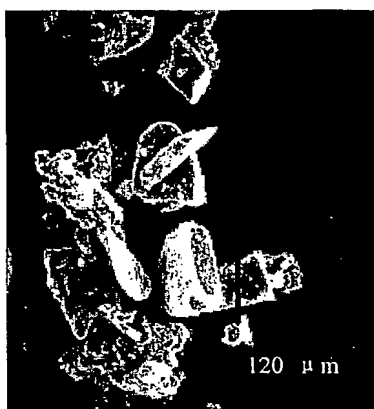


图 3a



图 3b

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN02/00811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C01B 31/06 C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US4404177A, (MOBILOIL CORP), Sep.13.1983, See whole document	1 -- 10
A	JP1246116A, (KAGAKU GI), Oct.02.1989, See whole document	1 -- 10
A	JP1148790A, (IDEMITSU PETROCHEM), June.12.1989, See whole document	1 -- 10
A	DE3612340A, (KNAPP W), Oct.15.1987, See whole document	1 -- 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
Aug.10.2003

Date of mailing of the international search report

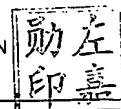
2.8 AUG 2003 (2 8. 0 8. 0 3)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZUOJIAXUN

Telephone No. 86-10-62093109



International application No.
PCT/CN02/00811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US4404177A	Sep.13.1983		
JP1246116A	Oct.02.1989	US4957591A	Sep.18.1990
		JP4077711B	Dec.09.1992
JP1148790A	June.12.1989		
DE3612340A	Oct.15.1987		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00811

A. 主题的分类

C01B 31/06

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁷ C01B 31/06 C01B31/04

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	US4404177A, (MOBIL OIL CORP), 13.9 月 1983, 参见全文	1 - 10
A	JP1246116A, (科学技术厅无机材质研究所), 02.10 月 1989, 参见全文	1 - 10
A	JP1148790A, (出光石油化学株式会社), 12.6 月 1989, 参见全文	1 - 10
A	DE3612340A, (KNAPP W), 15.10 月 1987, 参见全文	1 - 10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术文件

"E" 在国际申请的当天或之后公布的在案的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

10.8 月 2003

国际检索报告邮寄日期

28. 8月 2003 (28.08.03)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

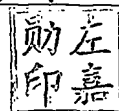
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

左嘉勋

电话号码: 86-10-62093109



国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN02/00811

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US4404177A	13.9 月 1983		
JP1246116A	02.10 月 1989	US4957591A	18.09 月 1990
		JP4077711B	09.12 月 1992
JP1148790A	12.6 月 1989		
DE3612340A	15.10 月 1987		